

УДК 674.815-41+678.652

В. В. Глухих, Н. И. Коршунова, Е. Я. Завьялова
(Уральский лесотехнический институт)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ КФ-МТ-15 НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

*Показано, что функциональный состав карба-
мидоформальдегидных смол (КФС) оказывает су-
щественное влияние на токсичность ДСТП. Для
изготовления плит класса эмиссии формальдеги-
да Е1 необходимо использовать КФС с высоким
содержанием общего азота, суммы первичных и
вторичных амидных групп и пониженным содер-
жанием метилольных групп.*

Практический опыт и результаты некоторых научных иссле-
дований показывают, что важное значение для свойств древес-
ностружечных плит (ДСТП) имеет не только общее мольное соот-
ношение формальдегида и карбамида (Ф:К) в использованных
карбамидоформальдегидных смолах (КФС), но и их функциональ-
ный состав.

Для изучения влияния функционального состава смолы КФ-
МТ-15 на свойства ДСТП были взяты образцы (№ 1...№ 5) из
различных промышленных партий смол, изготовленных по "Урал-
химпласт" (г. Нижний Тагил) по непрерывной технологии жидко-
фазным способом. Для сравнения были использованы также смола
КФ-Ж и смола, обеспечивающая получение ДСТП класса эмиссии
формальдегида Е1 (условно названная Е1).

Функциональный состав КФС оценивали по данным титримет-
рии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Физико-химические свойства об-
разцов смол (табл. 1) определяли по методикам ГОСТ 14231-88,
общее содержание азота в смолах - по Кьельдалю (А), липкость
- по методике НИИПМ, долю "высокомолекулярной части" - по
методике [1], выделение формальдегида при отверждении смолы
- по методике [2]. По данным И¹-спектроскопии (табл. 2) рас-
считывали содержание в смолах метилольных групп (МГ), моно-

Таблица 1

Характеристика КЭС

Параметр	Условное обозначение образца смолы					
	Е1	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Свойства по ГОСТ 14231-88 :						
массовая доля свободного формальдегида, %	0,14	0,15	-	0,20	-	0,19
массовая доля сухого остатка, %	68	65	64	64	64	63
вязкость условная по ВЗ-4, с	94	63	52	64	57	55
концентрация водородных ионов, рН	7,4	8,5	8,4	8,4	8,4	8,4
время желатинизации при 100°C, с	64	54	52	48	52	52
предельная смешиваемость смолы с водой по объему	1:2	1:2	1:1	1:1	1:1	1:2
Выделение формальдегида при отверждении смолы, мкг/г абс. сухой смолы	50	109	114	109	95	114
Липкость смолы, с	23	12	10	12	10	8
Массовая доля "высокомолекулярной части" смолы, %	35,5	34,4	-	33,3	-	33,1
Содержание азота :						
в товарной форме смолы, мас. %	23,64	20,80	-	19,70	-	20,03
в абсолютной сухой смоле, моль/кг	25,0	22,9	-	22,0	-	22,6

метилкарбамида (МК) и массовую долю третичного азота (ТА) по методике [3]. По найденным значениям (А) и (ТА) вычисляли суммарное мольное содержание первичных и вторичных амидных групп (ПА+ВА) в КФС. ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопию использовали для качественного анализа функционального состава КФО. Со всеми образцами смол (при сроке их хранения не более 15 сут.) в лабораторных условиях были изготовлены однослойные плиты с плотностью 650...700 кг/м³. При этом использовалась стружка промышленного изготовления с абсолютной влажностью 4...6%, состоящая из смеси лиственных и хвойных пород древесины примерно в равном соотношении. Расход КФС составлял 13% абс. сухой смолы от абс. сухой стружки. В качестве отвердителя КФО использовали 1% хлористого аммония от массы абс. сухой смолы. Температура плит горячего пресса была 165...170°C. Выдержка древесностружечного пакета при горячем прессовании составляла 7 мин при максимальном давлении 2,5 МПа. С каждой смолой изготавливалось по два образца ДСТП, свойства которых определялись в соответствии с ГОСТ 10632-89. Средние арифметические значения свойств ДСТП были приведены к единой плотности плит 650 кг/м³ (табл. 3).

Качественный анализ ИК- и ЯМР-спектров смол показал, что их макромолекулы содержат метилольные группы, метилэфирные и метилметоксильные группировки у вторичного и третичного амидного атома азота, метилольные группы в гемиформальных и на концах полиметиленоксидной цепи, первичные, вторичные и третичные амидные группы в остатках карбамида, метиленовые группы между вторичными, между вторичным и третичным, между третичными амидными атомами азота. Кроме того, в составе смол присутствует карбамид, свободный формальдегид в виде метиленгликоля и метанол.

Как показывают полученные данные (см. табл. 1,2), образцы смол КФ-МТ-15 в большинстве случаев мало отличаются друг от друга и от смолы Е1 по содержанию свободного формальдегида и "высокомолекулярной части" смолы. Более существенные различия наблюдаются в липкости смол, выделении формальдегида при отверждении смолы, в содержании общего азота, пер-

вичных и вторичных амидных групп, метилольных групп.

Таблица 2

Содержание функциональных группировок в КФС
по данным ИК-спектроскопии

Условное обозначение образца смолы	Содержание функциональных группировок и соединений в смолах, моль/кг абс. сухой смолы				
	МГ	ТА	ММК	ПА+ВА	(ПА+ВА)/МГ
Е1	5,7	5,6	5,9	19,4	3,40
КФ-МТ-15 :					
N 1	6,9	4,4	4,6	18,5	2,68
N 2	7,0	-	4,0	-	-
N 3	7,1	3,7	3,8	18,3	2,58
N 4	8,1	-	4,2	-	-
N 5	8,6	3,2	4,2	19,4	2,25
КФ-Ж	8,6	3,6	-	17,7	2,06

Смола КФ-МТ-15 в сравнении со смолами Е1 и КФ-Ж имеет большую липкость, меньшее выделение формальдегида при отверждении, большее содержание общего азота, монометилполкарбамида, первичных и вторичных амидных групп и больший мольный избыток первичных и вторичных амидных групп по отношению к метилольным.

Таблица 3

Свойства ДСТП

Условное обозначение образца смолы	Содержание формальдегида по перфоратору, мг/100 г плиты	предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа	Разбухание по толщине за 2 ч, %	Водопоглощение за 2 ч, %
Е1	10	24	0,98	19	56
КФ-МТ-15:					
N 1	20/18*	24	-	13/22*	48/64*
N 2	28	22	-	15	50
N 3	30	19	0,44	18	55
N 4	34	23	-	12	48
N 5	34	20	-	19	63
КФ-Ж	50	25	-	17	57

* ДСТП, изготовленные Ревдинским ДОЗом.

Данные табл. 3 показывают, что физико-механические свойства ДСТП со всеми образцами смол удовлетворяют требованиям ГОСТ 10532-89 и международных стандартов. Какой-то определенной зависимости физико-механических показателей плит от функционального состава и содержания "высокомолекулярной части" КФС не наблюдается. Это, вероятно, объясняется тем, что физико-механические свойства плит не чувствительны к изменению функционального состава КФС в исследованном диапазоне изменения параметров эксперимента.

Существенное влияние функциональный состав КФС оказывает на токсичность ДСТП (табл. 3).

Для КФС были построены поля корреляции между перфораторными значениями ДСТП (Φ) и всеми определенными параметрами функционального состава смол (рис. 1-3).

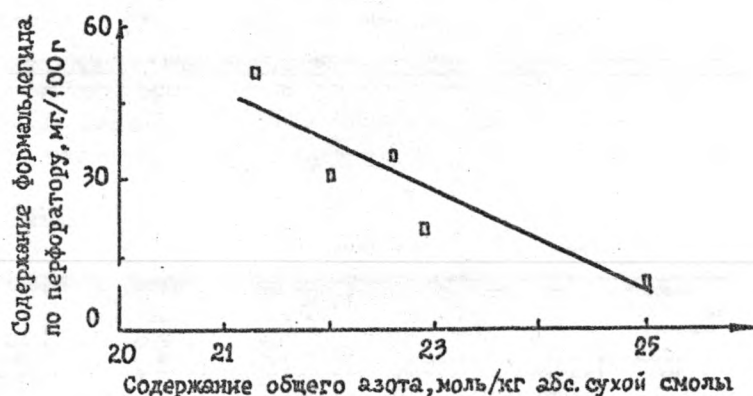


Рис. 1. Взаимосвязь токсичности плит с содержанием общего азота в КФС ($r=0,905$)

Анализ полей корреляции и коэффициентов выборочной парной линейной корреляции r показал, что линейная корреляция у перфораторного значения плит зависит от содержания в КФС азота по Кьельдалю (рис. 1), титольных групп (рис. 2) и мольного избытка суммы первичных и вторичных амидных групп по



Рис. 2. Взаимосвязь токсичности плит с содержанием метилольных групп в КФС ($r=0,901$)

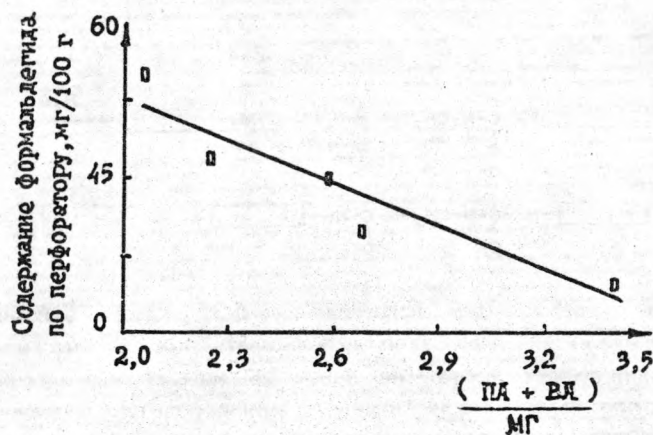
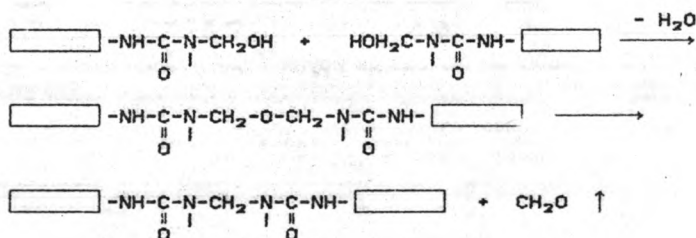


Рис. 3. Взаимосвязь токсичности плит с отношением суммы первичных и вторичных амидных групп к метилольным группам в КФС ($r=0,935$)

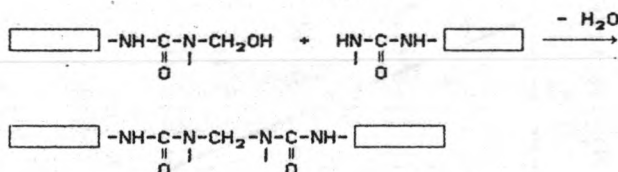
отношению к метилольным по данным ИК-спектроскопии (рис. 3).

Причина такой взаимосвязи функционального состава КФС с токсичностью ДСТП, вероятно, кроется в соотношении скоростей процессов, происходящих со смолами при изготовлении и хранении плит. Чем выше у смолы мольный избыток первичных и вторичных амидных групп по отношению к метилольным группам, тем выше доля реакции 2 в процессах отверждения КФС (реакции 1 и 2). Это уменьшает количество формальдегида, выделяющегося при отверждении смолы и содержащегося в нестабильных метиленэфирных группировках.

Реакция 1



Реакция 2



Таким образом, для изготовления ДСТП класса эмиссии формальдегида Е1 необходимо использовать КФС с высокими содержаниями общего азота (не менее 25 моль/кг абс. сухой смолы), суммы первичных и вторичных амидных групп, пониженным содержанием метилольных групп (очевидно, до определенного предела с целью сохранения удовлетворительных физико-механических показателей плит). При этом смола должна иметь значительный мольный избыток суммы первичных и вторичных

алидных групп по отношению к метилольным (не менее 3,5-кратного).

Библиографический список

1. Schriever E., Roffael E. Veränderung von formaldehydarmen UF-Harzen bei der Alterung \ Adhasion. 1988. V. 32. № 5. S. 19-20, 23-24.

2. Коршунова Н.И., Щекалева И.С., Палихова Н.С. Влияние мольного соотношения исходных компонентов и температуры на выделение формальдегида при отверждении карбамидсформальдегидных олигомеров // Технология древесных плит и пластиков: межвуз. сб. Свердловск, 1988. С. 75-80.

3. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевиноформальдегидных смол: Автореф. дис. канд. хим. наук/ НИИПМ НПО "Пластмассы". М., 1988.

УДК 674.815-41

Н. И. Предеина, П. П. Коврижных, Е. Г. Рютина
(С.-Петербургская лесотехническая академия)

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ЛИГНОКАРБАМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Разработан способ модификации лигносульфонатов (ЛС) различного варочного основания, включающий щелочной гидролиз и гидроксиметилирование ЛС. Модифицированные лигносульфонаты используют в качестве части карбамида при синтезе лигнокарбамидных смол для древесностружечных плит пониженной токсичности.

В последнее время неоднократно делались попытки использовать сульфитные щелока в качестве самостоятельного связующего или в сочетании с различными синтетическими смолами [1].